

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-077280

(43)Date of publication of application : 25.06.1981

(51)Int.Cl.

C07D487/22
 // B01J 20/22
 (C07D487/22
 C07D209/00
 C07D257/00)

(21)Application number : 55-162081

(71)Applicant : TSUCHIDA HIDETOSHI

(22)Date of filing : 19.11.1980

(72)Inventor : NISHIDE HIROYUKI
 KANEDA MANABU
 ONO YUICHI
 TSUCHIDA HIDETOSHI

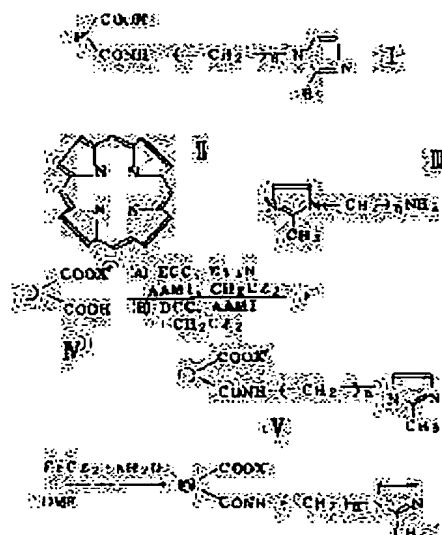
(54) IRON PORPHYRIN COMPLEX OF PROXIMAL BASE TYPE

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound shown by the formula I [P is an iron porphyrin complex having a porphyrin ring shown by the formula II, wherein iron (II) is coordinated in the center; X is H, 1W20C alkyl, or alkali metal; R is methyl or ethyl; n is 4W6]

USE: A gas absorbent. Useful for removing a very small amount of CO, NO, and O₂ from a gas or useful as a cocatalyst in a catalytic reaction, etc.

PROCESS: Potassium phthalimide is reacted with an alkylene bromide and 2-methylimidazole successively to give a compound (AAMI) shown by the formula III. A compound shown by the formula IV (the circle sign is porphine; X' is alkyl) and triethylamine are dissolved in CH₂Cl₂, ethyl chloroformate is added to the solution at -10° C, and AAMI is added to the solution, or the compound shown by the formula IV is dissolved in CH₂Cl₂, N,N'-dicyclohexylcarbodiimide is added to the solution at 0° C, and AAMI is added to the solution, so that the reaction is carried out to give a compound shown by the formula V, which is dissolved in DMF and reacted with FeCl₂·nH₂O in a gas flow under reflux to give a compound shown by the formula I.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑪ 特許出願公開

昭56—77280

発明の数 1
審査請求 有

(全 10 頁)

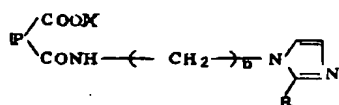
徳島市住吉1丁目5番46号住吉ビル301

請求の範囲第1項記載の構造。

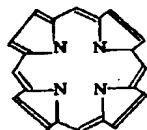
3. 発明の詳細な説明

この発明は鉄ポルフィリン錯体に係り、特に、
配位高スピン型鉄ポルフィリン錯体に関する。

從采、式

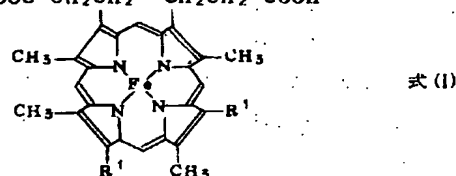
$$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$$


(ここで、 P は式

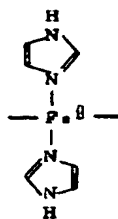


で示されるポルフィリン環を有し、中心に鉄(II)が配位した鉄ポルフィリン錯体、Xは水素原子、C₁ ~ C₂₀ アルキル基またはアルカリ金属、Rはメチル基またはエチル基およびnは4, 5または6)で示される近位塩基型鉄ポルフィリン錯体。

(2) Rがメチル基であり、nが5である特許



(ここで、各 R¹ は水素原子、ビニル基またはエチル基) で示される鉄ポルフィリン錯体が中心鉄 Fe(II) の状態において、適当な軸配位子 (ピリジンやイミダゾール) の存在の下に酸素分子を軸配位座に収容する能力を有することが知られている。しかしながら、ピリジンやイミダゾールを軸配位子として加えた場合、その軸配位子は二つの軸配位座に配位し、例えば、



(ただし、——はポルフィリン環平面を側方向から見た状態を示す。以下同じ) のような6配位(低スピン)構造を取り、酸素がイミダゾールを押しつけて配位する必要があるばかりでなく、スピンを低スピンから高スピんに組みかえる必要があるため、水中のような酸化劣化を受けやすい条件下では酸素錯体は生成しにくい。

このようなことから、C.K.Chang および T.G. Traylor は式

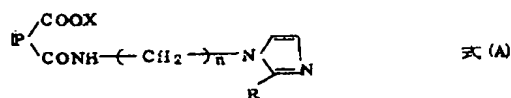
式

3

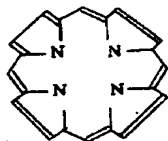
分に配位しないことがわかった。すなわち、メチル置換基とポルフィリン環との立体障害が強すぎる結果、この錯体は5配位構造をとりにくく当該イミダゾール基の配位していない4配位構造との混合物となる。この4配位錯体は非常に速やかに酸素によって酸化されるので酸素吸着性が著しく劣ったものとなる。

この発明は安定な5配位高スピン型構造のみを取る近位塩基型鉄ポルフィリン錯体を提供することを目的とする。

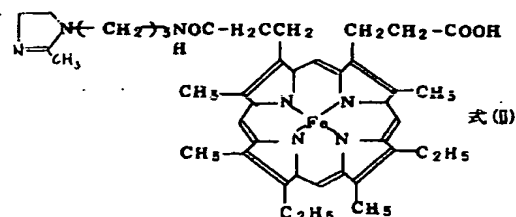
この発明によれば、一般式



(ここで、P は式



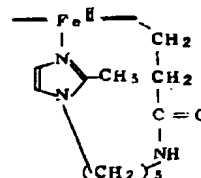
5



式(II)

で示される近位塩基型鉄ポルフィリン錯体を合成した(Proc.Nat.Acad.Sci.USA 70巻2674頁1973)。

この錯体は、式



で示すような安定5配位(高スピン)構造を取りやすく、空配位の第6場で酸素を効率よく吸着できるとされている。しかしながら、この化合物において、実際には、イミダゾール基が充

4

で示されるポルフィリン環を有し、中心に鉄(II)が配位した鉄ポルフィリン錯体、Xは水素原子C₁~C₂₀アルキル基またはアルカリ金属、Rはメチル基またはエチル基およびnは4、5または6)で示される近位塩基型鉄ポルフィリン錯体が提供される。

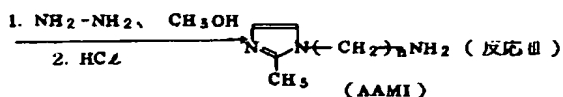
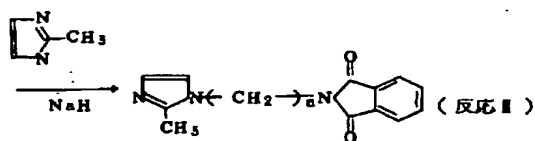
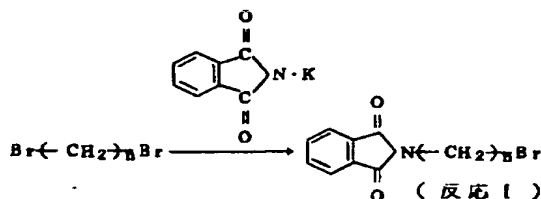
式(A)で示される近位塩基型鉄ポルフィリン錯体は、アミド結合とイミダゾール基を連結する基が、従来の-(CH₂)₅とは異なり、-(CH₂)₄-であり、これによって驚くべきことに、当該錯体は安定な5配位高スピン型構造のみを取り、水中、室温においても酸素を可逆的に吸脱着するという優れた効果を奏する。この効果はRがメチル基そしてnが5のとき特に優れている。

また、式(A)で示される錯体はXの種類によって溶解性を変化させることができる。例えば、Xが水素原子またはアルカリ金属例えばナトリウムやカリウムの場合は水溶性であり、XがC₁~C₂₀アルキル基の場合は油溶性である。

式(A)で示される錯体の製造方法の一例を示す

6

と、まず次のような反応式に従ってN-(ω-アミノアルキル)-2-メチルイミダゾールを合成する。



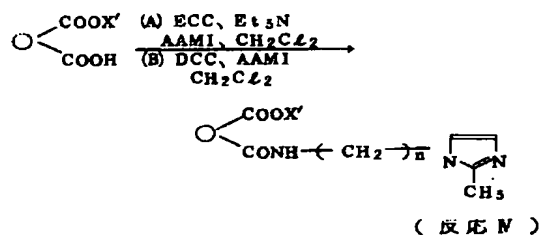
上記反応(I)では、カリウムフタルイミドを約3倍モル量のアルキレンブロミド例えばペンタメチレンブロミドに懸濁させ、190~200℃で加熱攪拌する。反応終了後、放冷し、水蒸

7

て目的のN-(ω-フタルイミドアルキル)-2-メチルイミダゾールを得る。

反応(II)では、反応(III)で得た生成物をメタノールに溶解し、100%飽水ヒドラジンを加え沸点還流させる。これに水を加えた後、メタノールを減圧留去し、濃塩酸を加え沸点還流させる。この反応混合物を0℃に冷却し、生じる沈殿を濾去して母液減圧濃縮し粉末状残渣を得る。これをエタノールから再結晶し、目的のN-(ω-アミノアルキル)-2-メチルイミダゾール(AAMI)を得る。

さてこうして得たAAMIを用いて、次の反応式に従って式(A)で示される錯体を得る。



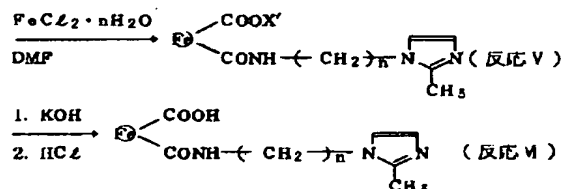
9

特開昭56-77280(3)

気蒸留によって未反応ペンタメチレンブロミドを除去する。残渣にエーテルと水を加え、振とう後、エーテル層を分離する。残った水層をエーテルで抽出し、エーテル抽出液をNa₂SO₄で乾燥し、エーテルを減圧留去する。得られた油状物をクロロホルムに溶解し、濾過後母液を減圧濃縮して固体状残渣を得る。これをエタノールで再結晶させて目的とするN-(ω-プロモアルキル)フタルイミドを得る。

反応(II)では、無水トルエンに油性水系化ナトリウムを懸濁させ、2-メチルイミダゾール(2MeIm)を加えてN₂ガスを通じながら沸点還流させる。これに反応(I)で得たN-(ω-プロモアルキル)フタルイミドのトルエン溶液を加え沸点還流させる。この反応混合物を濾過し、残渣をトルエンで洗浄し、母液と洗液を併せて溶媒を減圧留去して油状残渣を得る。これをシリカゲルカラムによりクロロホルム/メタノール(20/1)で精製し、薄層クロマトグラフ法により第4流出物を採取する。溶媒を減圧留去し

8



(上記各式において、○はポリフィン、⊙はF₀を導入したポリフィン、XはC₁~C₂₀アルキル基を示す)

上記反応(V)は二つの経路を取ることができる。(A)では、ジカルガキシポリシリシモノエステルおよびトリエチルアミン(Et₃N)をCH₂Cl₂に溶解し、-10℃でクロル酢酸エチル(ECC)を加え、ある時間経過後AAMIを加えて反応させる。反応生成物をシリカゲルカラムによりクロロホルム/エタノール(15/1)で分離精製する。(B)ではポリシリシモノエステルをCH₂Cl₂に溶解し、0℃でN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)を加え、これにAAMIを加えて室温で終夜反応させる。得られた反応生成物を

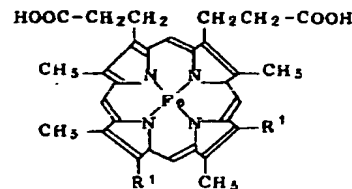
10

(A)と同様に精製する。

反応(V)では、反応(IV)で得た生成物をDMFに溶解し、 N_2 気流下で $FeCl_2 \cdot nH_2O$ を加え還流させる。生成物を塩基性アルミナカラムを用いてクロロホルム/エタノール(80/1)で精製して目的の生成物を得る。

反応(IV)は式(A)におけるXが水素原子の場合におこなうもので、反応(V)で得た生成物に水酸化カリウムを加え、室温で反応させる。しかる後塩酸で中和し、加水分解生成物を析出させる。この反応(IV)の工程を採るときは、Xはメチル基やエチル基のような低級アルキル基であることが好都合である。

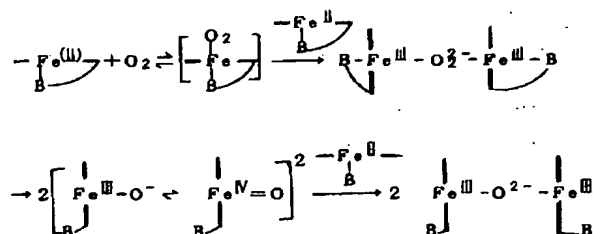
上記反応に用いられるジカルボキシポルフィリンは二つのカルボキシル基を持つポルフィリン環を有するものであればどのようなものでもよいが、代表的なものは式



(ここで、各 R^1 は水素原子、ビニル基またはエチル基)で示される。

こうして得られる式(A)で示される錯体はそのまま固体として、また適当な溶媒の溶液として酸素を初め、COやNOを可逆的に吸脱着すること、この発明の錯体は水中、室温においても酸素を可逆的に吸脱着するという優れた効果を有する。溶液の形態にある場合、式(A)で示される錯体は 1.0^{-6} モル/ℓ以上の濃度で存在していることが好ましい。

式(A)で示される錯体は溶液の状態で高濃度で存在する場合には、2分子の衝突による次式



(ここで、 $Fe(II)-B$ および $Fe(III)-B$ は近位塩基Bが中心鉄に配位した状態および解離した状態をそれぞれ示す)に従って2量化が進み、ガス吸脱着能力が経時的に減少する場合がある。

上記のような場合には、用いた溶媒に可溶な高分子増粘剤を添加した混合溶液とすれば、上記2量化反応が著しく減少し、酸素吸脱着能力が改善できる。もちろん、錯体が低濃度である場合でも高分子増粘剤の添加は酸素吸脱着能力を向上させる。

上記高分子増粘剤は数平均分子量(M_n)が5000以上の非イオン性高分子であれば、どのようなものでもよく、例えば、ポリスチレン、

ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリN-ビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、多糖類(特にデキストラン)等であり、用いた溶媒に可溶なものを選択すればよい。この高分子増粘剤は1ないし10倍好ましくは2ないし5倍加えることが望ましい。

特に、この発明の錯体をガス吸着剤として水溶液の形態で用いる場合、上記高分子増粘剤としてデキストランを用いると、それが還元能を持つため式(A)で示される錯体の中心鉄を $Fe(III)$ から $Fe(II)$ へゆっくりと還元させるので、 $Na_2S_2O_4$ 等の還元剤を添加(通常、錯体の約5倍モル量用いる)して中心鉄を $Fe(III)$ に還元させる必要がなく好都合である。

なお、この発明の錯体をガス吸着剤として水溶液の形態で用いる場合、 N_2 やアルゴン等の不活性雰囲気下で水溶液を調製する。

この発明の錯体からなるガス吸着剤は気体中からの吸着のNO、COまたは O_2 の除去、触媒の反応の助触媒等に有用である。

以下、実施例に沿ってこの発明の諸体を説明する。

合成例 1 N-(5-アミノペンチル)-2-メチルイミダゾールの合成

(A) カリウムフタルイミド 60.0g (0.324 モル) をペンタメチレンプロミド 250g (1.0 モル) に懸濁させ、190~200℃の油浴中で12時間で加熱攪拌した。反応終了後、放冷し、水蒸気蒸留によって未反応ペンタメチレンプロミドを除去した。残渣にエーテルと水を加え、振とう後、エーテル層を分離した。残った水層をエーテルで2回抽出し、エーテル抽出液をNa₂SO₄で乾燥し、エーテルを減圧留去して褐色油状残渣を得た。得られた油状残渣をクロロホルムに溶解し、伊過後伊液を減圧濃縮して褐色固体状残渣(63.8g)を得た。これをエタノールから再結晶させて目的とするN-(5-プロモペンチル)フタルイミドを得た。収量48.0g(収率50.1%)。

(B) 無水トルエン50mlに50多油性水素化

15

多相水ヒドラジン2.98g(59.5ミリモル)を加え1.5時間沸点還流させた。これに水200mlを加えた後、メタノールを減圧留去し、濃塩酸200mlを加え2時間沸点還流させた。この反応混合物を0℃に冷却し、生じる白色沈てんを伊去して伊液を減圧濃縮し淡黄色粉末状残渣を得た。これをエタノールから再結晶して目的のN-(5-アミノペンチル)-2-メチルイミダゾール(APMI)を淡黄色結晶として得た。収量12.1g(収率84.7%)。

APMIの構造確認はNMRによりおこない、次表に示す結果を得た。

17

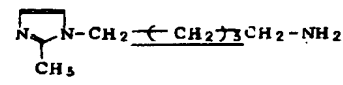

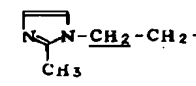
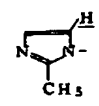
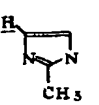
特開昭56-77280(5)

ナトリウム1.17gを懸濁させ、2-メチルイミダゾール2.0g(24.4ミリモル)を加えてN₂ガスを通じながら5時間沸点還流させた。これに上記(A)で得たN-(5-プロモペンチル)フタルイミド7.2g(24.4ミリモル)のトルエン溶液を加え15時間沸点還流させた。放冷後、反応混合物を伊過し、褐色沈てん物をトルエンで洗浄し、伊液と洗液を併せて溶媒を減圧留去して褐色油状残渣を得た。これをシリカゲルカラム(φ3×45cm)によりクロロホルム/メタノール(20/1)で精製し薄層クロマトグラフ法(R_f=0.42、クロロホルム/メタノール(10/1); R_f=0.19クロロホルム/メタノール(20/1))により第4流出物を採取した。溶媒を減圧留去して目的のN-(5-フタルイミドペンチル)-2-メチルイミダゾールを淡黄色粉末として得た。収量2.63g(収率36.3%)。

(C) 上記(B)で得た生成物17.7g(59.5ミリモル)をメタノール250mlに溶解し、100

16

APMIのNMR

	化学シフトδ(ppm)
	1.68 m
	2.16 s
-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	2.68 m
	4.02 m
	7.50 d
	7.65 d

実施例 1 近位塩基型鉄ポルフィリン諸体の合成

18

(A) - 1 プロトポルフィリンⅨモノエチルエステル (PPK·OEt) 3.0 g およびトリエチルアミン 0.5 g を CH_2Cl_2 50 ml に溶解し、 -10°C でクロルギ酸エチル 0.55 g を加え、5 分後に APoMI 0.84 g を加えて反応させた。反応生成物をシリカゲルカラム ($\phi 4 \times 20 \text{ cm}$) によりクロロホルム/エタノール (15/1) で分離精製した。収量 2.90 g。

(A) - 2 PPK·OEt 3.3 g を CH_2Cl_2 80 ml に溶解し、 0°C で $\text{N,N'$ -ジシクロヘキシルカルボジイミド 1.16 g を加え 30 分後、これに APoMI 0.94 g を加えて室温で終夜反応させた。得られた反応生成物を (A) - 1 と同様に精製した。収量 3.20 g。

(B) 上記 (A) - 2 で得た生成物 3.00 g を DMF に溶解し、 N_2 気流下で $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 1.80 g を加え 1 時間還流させた。生成物を塩基性アルミナカラム ($\phi 3 \times 15 \text{ cm}$) を用いてクロロホルム/エタノール (80/1) で 2 回精製して目的の生成物を得た。収量 1.72 g。この錯体の

19

クロロホルムに溶解し、伊過後伊液を減圧濃縮して褐色固体状残渣 (6.41 g) を得た。これをエタノールから再結晶させて目的とする $\text{N}-(4\text{-プロモブチル})$ フタルイミドを得た。収量 4.81 g (収率 52.6%)。

(B) 無水トルエン 250 ml に 5.0 g 油性水酸化ナトリウム 5.85 g を懸濁させ、2-メチルイミダゾール 1.00 g (0.122 モル) を加えて N_2 ガスを通じながら 5 時間沸点還流させた。これに上記 (A) で得た $\text{N}-(4\text{-プロモブチル})$ フタルイミド 3.44 g (0.122 モル) のトルエン溶液を加え 1.5 時間沸点還流させた。放冷後、反応混合物を伊過し、褐色沈でん物をトルエンで洗浄し、伊液と洗液を合せて溶媒を減圧留去して褐色油状残渣を得た。これをシリカゲルカラム ($\phi 3 \times 45 \text{ cm}$) によりクロロホルム/メタノール (20/1) で精製し薄層クロマトグラフ法 ($R_f = 0.42$ 、クロロホルム/メタノール (10/1) ; $R_f = 0.19$ 、クロロホルム/メタノール (20/1)) により第 4 流出物を採

21

特開昭 56- 77280 (6)

可視吸収極大 (λ_{max}) の値は室温、クロロホルム中で、387, 511, 540 および 640 nm であった。

(C) 上記 B で得た生成物 1.00 g に 1 N 水酸化カリウム水溶液 250 ml を加え、室温で反応させた。しかる後 1 N 塩酸で中和し pH 5 に調整して加水分解生成物を析出させた。これを伊集水洗し、加熱乾燥した。収量 96.7 mg。

合成例 2 $\text{N}-(4\text{-アミノブチル})-2\text{-メチルイミダゾールの合成}$

(A) カリウムフタルイミド 60.0 g (0.324 モル) をテトラメチレンプロミド 223 g (1.03 モル) に懸濁させ、 $190 \sim 200^\circ\text{C}$ の油浴中で 12 時間で加熱攪拌した。反応終了後、放冷し、水蒸気蒸留によって未反応テトラメチレンプロミドを除去した。残渣にエーテルと水を加え、振とう後、エーテル層を分離した。残った水層をエーテルで 2 回抽出し、エーテル抽出液を Na_2SO_4 で乾燥し、エーテルを減圧留去して褐色油状残渣を得た。得られた油状残渣を

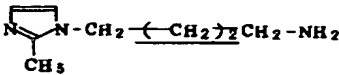

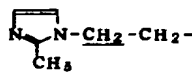


20

取した。溶媒を減圧留去して目的の $\text{N}-(4\text{-フタルイミドブチル})-2\text{-メチルイミダゾール}$ を淡黄色粉末として得た。収量 19.4 g (収率 56.2%)。

(C) 上記 (B) で得た生成物 17.0 g (60.0 ミリモル) をメタノール 250 ml に溶解し、100 g 拘水ヒドラジン 3.01 g (60.0 ミリモル) を加え、1.5 時間沸点還流させた。これに水 200 ml を加えた後、メタノールを減圧留去し濃塩酸 200 ml を加え 2 時間沸点還流させた。この反応混合物を 0°C に冷却し、生じる白色沈でんを伊去して伊液を減圧濃縮し淡黄色粉末状残渣を得た。これをエタノールから再結晶して目的の $\text{N}-(4\text{-アミノブチル})-2\text{-メチルイミダゾール}$ (ABuMI) を淡黄色結晶として得た。収量 12.0 g (収率 88.4%)。

ABuMI の構造確認は NMR によりおこない、次表に示す結果を得た。

22

	化学シフト δ (ppm)
	1.69 m
	2.28 s
-CH2-CH2-NH2	2.70 t
	4.08 t
	7.52 d
	7.67 d

実施例 2 近位塩基型鉄ポルフィリン錯体の合成

23

た。

(C) 上記(B)で得た生成物 10 g をメタノール 100 ml に溶解し 2 N-水酸化カリウム水溶液 25 ml を加え室温で反応させた。しかる後 2 N 塩酸で中和し、pH 5 に調節して加水分解生成物 (ABuMI-H-COOH) を析出させた。これを伊坂水洗し、加熱乾燥した。収量 9.5 g

合成例 3 N-(6-アミノヘキシル)-2-メチルイミダゾールの合成

(A) カリウムフタルイミド 60.0 g (0.324 モル) をヘキサメチレンブロミド 268 g (1.10 モル) に懸濁させ、190~200℃の油浴中で 12 時間で加熱攪拌した。反応終了後、放冷し、水蒸気蒸留によって未反応ヘキサメチレンブロミドを除去した。残渣にエーテルと水を加え、振とう後、エーテル層を分離した。残った水層をエーテルで 2 回抽出し、エーテル抽出液を Na₂SO₄ で乾燥し、エーテルを減圧留去して褐色油状残渣を得た。得られた油状残渣をクロロホルムに溶解し、伊過後伊液を減圧濃縮

25

特開昭56-77280(7)

(A) プロトポルフィリン IX モノエチルエステル 5.9 g をジクロルメタン 1 L に溶解し、Et₃N 10.1 g を加えた後、-10℃以下に冷却し、エチルクロロホーサイト 10.8 g を加えた。10 分後これに合成例 2 で得た ABuMI 15.3 g [ABuMI·2HCl 22.6 g のジクロルメタン懸濁液に Et₃N 20.2 g を加えて脱塩酸したもの] を加え、室温で 3 時間反応させた。得られた反応生成物をシリカゲルカラム (φ6×20 cm) により、クロロホルム/エタノール (15/1) で分離精製した。収量 23.2 g

(B) 上記(A)で得た生成物 20.0 g を DMF に溶解し、N₂ 気流下で FeCl₂·nH₂O 13.0 g を加え、80℃、2 時間加熱攪拌した。

生成物を塩基性アルミナカラム (φ6×15 cm) を用いてクロロホルム/エタノール (80/1) で 2 回精製して目的の精製物を得た。収量 12.4 g。この錯体の可視吸収最大 (λ_{max}) の値は室温、クロロホルム中で 387, 511, 541 および 640 nm であっ

24

して褐色固体状残渣 (67.3 g) を得た。これをエタノールから再結晶させて目的とする N-(6-プロモヘキシル)フタルイミドを得た。収量 51.2 g (収率 50.9%)。

(B) 無水トルエン 250 ml に 50% 油性水素化ナトリウム 5.85 g を懸濁させ、2-メチルイミダゾール 10.0 g (0.122 モル) を加えて N₂ ガスを通じながら 5 時間沸点還流させた。これに上記(A)で得た N-(6-プロモヘキシル)フタルイミド 37.8 g (0.122 モル) のトルエン溶液を加え 15 時間沸点還流させた。放冷後、反応混合物を伊過し、褐色沈下物をトルエンで洗浄し、伊液と洗液を併せてろ液を減圧留去して褐色油状残渣を得た。これをシリカゲルカラム (φ3×45 cm) によりクロロホルム/メタノール (20/1) で精製し薄層クロマトグラフ法 (R_f = 0.42、クロロホルム/メタノール (10/1); R_f = 0.19、クロロホルム/メタノール (20/1)) により第 4 流出物を採取した。ろ液を減圧留去して目的の N-(6-

26

フタルイミドヘキシル)-2-メチルイミダゾールを淡黄色粉末として得た。収量20.8g (収率54.8%)。

(C) 上記(B)で得た生成物18.7g(60.0ミリモル)をメタノール250mlに溶解し、100gの水ヒドラジン3.01g(60.0ミリモル)を加え1.5時間沸点還流させた。これに水200mlを加えた後、メタノールを減圧留去し、濃塩酸200mlを加え2時間沸点還流させた。この反応混合物を0℃に冷却し、生じる白色沈殿を除去して母液を減圧濃縮し淡黄色粉末残渣を得た。これをエタノールから再結晶して目的のN-(6-アミノヘキシル)-2-メチルイミダゾール(AHeMI)を淡黄色結晶として得た。収量13.3g(収率87.0%)。

AHeMIの構造確認はNMRによりおこなひ、下表に示す結果を得た。

特開昭56-77280(B)
AHeMIのNMR

	化学シフトδ(ppm)
	1.68 m
	2.27 s
	2.68 t
	4.07 t
	7.50 d
	7.65 d

実施例3 近位塩基型鉄ポルフィリン錯体の合成

(A) プロトポルフィリンKモノエチルエステ

ル5.9gをジクロロメタン1ℓに溶解し、Et₃N 10.1gを加えた後、-10℃以下に冷却し、エチルクロロホーマイト10.8gを加えた。10分後これに合成例5で得たAHeMI 18.1g [AHeMI·2HCl 25.4gのジクロロメタン懸濁液にEt₃N 20.2gを加えて脱塩酸したもの]を加え室温で3時間反応させた。得られた反応生成物をシリカゲルカラム(φ6×20cm)により、クロロホルム/エタノール(15/1)で分離精製した。収量24.0g

(B) 上記(A)で得た生成物20.0gをDMFに溶解し、N₂気流下でFeCl₂·nH₂O 13.0gを加え、80℃、2時間加熱攪拌した。

生成物を塩基性アルミナカラム(φ6×15cm)を用いてクロロホルム/エタノール(80/1)で2回精製して目的の精製物を得た。

収量11.7g。この錯体の可視吸収極大(λ_{max})の値は室温、クロロホルム中で387.5nm、541および640nmであった。

(C) 上記(B)で得た生成物10.0gをメタノー

ル100mlに溶解し2N-水酸化カリウム水溶液25mlを加え室温で反応させた。しかる後2N塩酸で中和し、pH5に調整して加水分解生成物(AHeMI-1H-COOH)を析出させた。これをイオン水洗し、加熱乾燥した。収量9.4g

実施例4

実施例1で得た錯体を1×10⁻⁴モル/ℓとなるように水に溶解し、これにNa₂S₂O₄(還元剤)を5×10⁻⁴モル/ℓの割合で加えた。N₂ガスを十分に吹き込んでから1時間放置すると、中心鉄がFe(Ⅲ)からFe(Ⅱ)となり、それに伴って水溶液が赤色となった。これに室温でO₂(酸素)またはCOを吹き込んで、可視吸収スペクトルを記録した。また、真空脱気後(またはN₂やアルゴンガスを吹き込んだ後)の可視吸収スペクトルも記録した。結果をミオグロビンの場合と比較して下記表Aに示す。

表 A

可視吸収係大(λ_{max})(波長 nm)

	Fe(II)または 脱気後	O ₂ 溶体	CO 溶体
本発明	432.557	418.535.563	418.536.566
ミオグロビン	434.556	418.545.578	420.540.569

この結果からわかるように、この発明のガス吸着剤は酸素または一酸化炭素の吸脱着に対しミオグロビンと同様の挙動を示しO₂ 溶体またはCO 溶体が生成していることがわかる。また、これらガスの吸脱着は10回以上繰返しても同様の結果が得られた。

なお、添付の図に、上記実施例について、酸素を吸脱着させた場合のこの発明のガス吸着剤の可視吸収スペクトルを示す。図中、曲線aは酸素吸着後のもの、曲線bは酸素脱気後のものである。

比較例

上記と同様の実験を式(II)で示される従来の化合物に対しておこなった。

31

実施例1で得た溶体の代わりに実施例2および実施例3で得た溶体を用いて実施例4と全く同じ操作をおこなった。結果を表Bに示す。

表 B

実施例	可視吸収係大(λ_{max})(波長 nm)		
	Fe(II)または 脱気後	O ₂ 溶体	CO 溶体
6(実施例2の溶体)	432.557	418.538.564	418.539.567
7(実施例3の溶体)	432.557	418.534.563	418.536.566

なお、実施例6および7においてガスの吸脱着はそれぞれ10回および5回繰返しても同様の結果が得られた。

実施例8

実施例2で得た溶体を1×10⁻⁴モル/Lとなるように水に溶解し、これに分子量6000のアキストランを5重量/容量%の割合で添加し、N₂ガスを十分に吹き込んだ後、室温で1日放置した。この水溶液に酸素を吹き込んだところ、得られた酸素溶体は2日間も安定であった。また、酸素吸脱着も実施例6の場合よりも、多く

33

還元剤を加え、N₂ガスを十分に吹き込んで放置すると中心鉄がFe(II)からFe(III)になるが、その可視スペクトルを測定すると432, 557 nmの吸収を示すものの幅広でありイミダゾール基が十分に配位していない4配位構造との混合であった。これに室温で酸素を吹き込むと速やかに酸化劣化した。

実施例5

実施例1で得た溶体を1×10⁻⁴モル/Lとなるように水に溶解し、これに分子量6000のアキストランを5重量/容量%の割合で添加し、N₂ガスを十分に吹き込んだ後、室温で1日放置した。この水溶液に酸素を吹き込んだところ、得られた酸素溶体は2~3日間も安定であった。また、酸素吸脱着も実施例4の場合よりも、多くおこなえた。

なお、アキストランの代わりに寒天を2重量/容量%の割合で加えると、得られた酸素溶体は1週間安定であった。

実施例6および7

32

おこなえた。

実施例9

実施例3で得た溶体を1×10⁻⁴モル/Lとなるように水に溶解し、これに分子量40000のポリエチレングリコールを5重量/容量%の割合で添加し、N₂ガスを十分に吹き込んだ後、室温で1日放置した。この水溶液に酸素を吹き込んだところ、得られた酸素溶体は2日間も安定であった。また、酸素吸脱着も実施例7の場合よりも、多くおこなえた。

4. 図面の簡単な説明

添付の図はこの発明の溶体よりなるガス吸着剤に酸素の吸脱着をおこなわせた際の可視吸収スペクトル図である。

出願人代理人 弁護士 鈴 江 武 彦

34

